

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11217479 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

C08L 33/06
C08K 5/101
// C08F 2/18

(21) Application number: **10021936**

(22) Date of filing: **03 . 02 . 98**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **KINOSHITA MASASHI**
HIRATA KEIICHIRO
KAWAHARA HIDEAKI
YOSHINO FUMIO

(54) **POLASTISOL COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastisol being an acrylic resin plastisol and having good properties such as dispersibility in a plasticizer, excellent compatibility, storage stability, low viscosity, and application properties, being excellent in the ability to form a film within a short time upon being heated, and being capable of forming a cured film excellent in hardness, strengths, etc., and to provide a molded product thereof.

SOLUTION: There are provided a plastisol composition being an acrylic resin plastisol comprising (A) a powdery or particulate acrylic resin and (B) a plasticizer, wherein component A is a resin obtained by passing a mixture comprising an acrylic polymerizable comonomer, a radical polymerization initiator, an emulsifier, an aqueous medium, etc., to a film emulsifier and subjecting the obtained emulsion to micro-suspension polymerization and a molded product prepared therefrom.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217479

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/06

C 0 8 K 5/101

C 0 8 K 5/101

// C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 2/18

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-21936

(22)出願日 平成10年(1998) 2月 3日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 木之下 正史

大阪府大阪狭山市大野台6-5-11

(72)発明者 平田 敬一郎

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(72)発明者 河原 英昭

大阪府泉大津市条南町4-17-206

(72)発明者 吉野 文夫

大阪府和泉市いぶき野2-4-11

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 プラスチゾル組成物及び成形物

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、アクリル樹脂系プラスチゾルで可塑剤への分散性、相溶性が優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ短時間での加熱成膜性に優れ、硬度、強度等に優れた硬化塗膜を成膜できることを特徴とするプラスチゾル組成物及び成形物を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、粉粒状アクリル系樹脂 (A) と可塑剤 (B) とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であって、粉粒状アクリル系樹脂 (A) が、アクリル系重合性単量体、ラジカル開始剤、乳化剤及び水性媒体等から成る混合液を膜乳化装置に通し、それを微細懸濁重合して得られる樹脂であることを特徴とするプラスチゾル組成物及び成形物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉粒状アクリル系樹脂 (A) と可塑剤 (B) とからなるアクリル樹脂系プラスチック組成物であって、粉粒状アクリル系樹脂 (A) が、アクリル系重合性単量体、ラジカル重合開始剤、界面活性剤及び水性媒体等から成る混合液を膜乳化装置に通し、それを微細懸濁重合して得られる樹脂であることを特徴とするプラスチック組成物。

【請求項 2】 膜乳化装置が、0. 1 ～ 5 μ m の均質な細孔を持つ多孔質ガラス膜から成ることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック組成物。

【請求項 3】 膜乳化装置を通した混合物液滴の平均液滴径が、0. 5 ～ 5 μ m であって、0. 5 μ m 以下の液滴が実質的にないことを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック組成物。

【請求項 4】 粉粒状アクリル系樹脂 (A) が、一次粒子の平均粒径が 0. 5 ～ 10 μ m であり、粒径 0. 5 μ m 未満の一次粒子が実質的にないことを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック組成物。

【請求項 5】 可塑剤 (B) が、安息香酸エステルであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載のプラスチック組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかのプラスチック組成物を用いたことを特徴とする成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘度安定性、成形加工性、相溶性に優れたスプレッドコーティング、ディップ成形、スラッシュ成形、スプレー塗装等の成形加工法で、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング等の分野で広く利用されるアクリル樹脂系プラスチック組成物及び成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック組成物は、塩化ビニル樹脂系のものが知られており、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング、塩ビ塗装鋼板等の分野で広く使用されているが、近年、環境問題から他の樹脂への転換が求められてきている。

【0003】このため、アクリル系樹脂粉粒体に可塑剤を配合し、さらに必要に応じて、充填剤やその他の添加剤を配合してアクリル樹脂系プラスチックとして成形、加工する方法が提案されてきた。ところが塩化ビニル樹脂の場合と異なり、アクリル樹脂はジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用いた場合、前記樹脂との相溶性が劣るため、硬化後の塗膜表面に可塑剤がブリードアウトしやすいという問題点を有しており、実用上使用することができない。そのため、可塑剤との相溶性を向上する手段として、メタクリル酸メチルポリマーに長鎖のアルキルエステルモノマーやブタジエン成分等を共重合させたものが提案されている (特公昭 5 5 - 1 6 1 7 7

号公報、特公昭 5 8 - 2 2 0 4 3 号公報、特公昭 6 3 - 6 6 8 6 1 号公報、特公平 4 - 2 4 3 7 8 号公報)。ところが、樹脂と可塑剤との相溶性が改善されると反比例してプラスチックが増粘して粘度安定性が低下したり、更にメタクリル酸メチルのホモポリマーに上記のようなモノマーを共重合するとポリマーが軟質化して機械的強度が低下する等という新たな問題があった。

【0004】プラスチックの基本性能として①室温で樹脂と可塑剤を混合したときは流動可能な分散体 (ゾル) を形成すること、②室温で一週間ぐらい保存してもゾル粘度が著しく上昇しないこと、更に③加熱後は樹脂と可塑剤が速やかに一体化し (ゲル化性)、固化化した後には可塑剤がブリードしたりしないことが必要である。ポリ塩化ビニル系プラスチックは適当な可塑剤の存在もあって上記の性能を十分に満たす条件を持っており、プラスチック加工分野に長年用いられてきた。アクリル樹脂の場合従来の可塑剤が必ずしも適切でないこともあって、上記の条件を満たすには樹脂の精密な設計が求められる。

【0005】プラスチックが①の流動性の条件を達成するためには、球状の樹脂粒子で比表面積を最小、即ち大粒子の方が好ましい。又②の貯蔵安定性の条件においては、可塑剤による樹脂粒子の膨潤を如何に低下せしめるかに依存するので、同じポリマー組成で有れば①の条件と同様に大粒子の方が好ましい。しかしながら、プラスチック中で樹脂粒子が沈降せずに懸濁して安定であるためには樹脂粒子は小さい程好ましく、又③のゲル化性の条件でも樹脂粒子は小粒子ほど好ましい。このようにプラスチックの要求する条件は樹脂粒径にとって二律背反する要求である。特に塩化ビニルのような分極がないアクリル系単量体の場合はこの背反性がより顕著となる。この背反する性質を両立させるためには樹脂粒径を高度に制御する必要があり、ゾルの粘度及び安定性と沈降性との兼ね合いで 2 ～ 5 μ m の粒子が最適となる。

【0006】従来、ゾル用アクリル樹脂は、乳化重合でラテックスを得て、それを噴霧乾燥することにより製造されている。一般に乳化重合で製造されるアクリル樹脂は、一次粒径が 0. 5 μ m 以下となりゾル用には小さすぎるため、シード重合を 4 ～ 5 回繰り返して 0. 5 ～ 2 μ m の樹脂を得ていた。シード乳化重合は比較的粒径分布が狭く、均質な樹脂粒子を与えるので、ゾル用として好ましいが、これ以上大きな粒子はシード重合を繰り返しても製造しにくく、また重合操作を繰り返す必要があるため生産性が悪いという問題があった。

【0007】簡単に樹脂の平均粒子径を大きくしてプラスチックの粘度低下方法として、プラスチック用樹脂の 20 ～ 40 重量%を、50 μ m 位の樹脂粒子径を有する懸濁重合によるブレンド用レジンに置換して平均の樹脂粒径を大きくする方法が提案されている。この方法は、スラッシュ成形、回転成形などの成形品の表面が金型に

接面して仕上がる用途の場合には適用することができるが、スプレッドコーティングにおいては、通常塗布厚みが数十 μm と薄いため、塗膜表面にブレンド用レジンが突出して外観を損ねるので使用できない。

【0008】一方一般の懸濁重合で製造される樹脂は50 μm 以上の粒子径であるが、ホモジナイザーなど機械的な剪断によって単量体混合物を微細化処理した後、それを懸濁重合することによって2~5 μm の粒子径の樹脂を一回の重合で得る方法が提案されている(特公平8-225748号公報)。ところがこの様な機械的な剪断によって単量体混合物を微細化すると粒径分布が広く、必然的に必要以上に微細な粒子がある割合で生成してそれがソル粘度を上昇させたり、貯蔵安定性を低下させたりする問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクリル樹脂系ゾルで可塑剤への分散性、相溶性が優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ短時間での加熱成膜性に優れ、硬度、強度等に優れた硬化塗膜を成膜できることを特徴とするプラスチゾル組成物及び成形物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決べくアクリル系樹脂の粒子径分布とゾル物性を詳細に研究を重ねた結果、微細な粒子がなく、均質な大粒径の樹脂粒子を一回の重合で得て、そのアクリル樹脂を用いることによってゾルにしたときに、粘度が低く、貯蔵安定性に優れ、かつ加熱ゲル化した後の物性が優れたアクリル樹脂系のプラスチゾル組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、粉粒状アクリル系樹脂

(A)と可塑剤(B)とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であって、粉粒状アクリル系樹脂(A)が、アクリル系重合性単量体、ラジカル開始剤、界面活性剤及び水性媒体等から成る混合液を膜乳化装置に通し、それを微細懸濁重合して得られる樹脂であることを特徴とするプラスチゾル組成物、好ましくは膜乳化装置が、0.1~5 μm の均質な細孔を持つ多孔質ガラス膜から成ること、好ましくは膜乳化装置を通した混合物液滴の平均液滴径が、0.5~5 μm であって、0.5 μm 以下の液滴が実質的にないこと、好ましくは粉粒状アクリル系樹脂(A)が、一次粒子の平均粒径が0.5~10 μm であり、粒径0.5 μm 未満の一次粒子が実質的にないこと、好ましくは可塑剤(B)が、安息香酸エステルであること、いずれかのプラスチゾル組成物を用いたことを特徴とする成形物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の膜乳化装置に通す混合液は、アクリル系重合性単量体、ラジカル重合開始剤、界面活性剤及び水性媒体等から成る混合液であり、通過後

の混合液は、均質な液滴径の重合性単量体組成物混合物であって、好ましくはその平均液滴径が、0.5~5 μm であって、0.5 μm 未満の液滴径が実質的にないものである。これを微細懸濁重合して、得られる生成粒子の一次粒子の平均粒径が、好ましくは0.5~10 μm であり、粒径0.5 μm 未満の一次粒子が実質的にないものである。

【0013】ここで云う膜乳化装置とは、「均一細孔を有する多孔質膜を有する装置を介して、分散相を連続相に圧入分散させることにより単分散エマルジョンを調整する装置」である。多孔質膜は、細孔ができるだけ均一で、かつ丈夫であり、また水性媒体から成る連続相に優先的に濡れ、分散相に濡れにくいものでなければならない。この様な条件を満たす膜材料としてはCaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系ガラスから作られた多孔質ガラス膜があり、例えば伊勢化学(株)から提供される「MPG膜」は、細孔径が0.1~20 μm の製品がある。膜乳化装置により均質な液滴径の重合性単量体組成物(混合物)を得るには管状の多孔質ガラス膜の周囲から分散相となる重合性単量体組成物を圧入し、管内の連続相となる界面活性剤を含んだ水媒体に分散乳化させる事により得られる「1991年度反応工学講演会予稿集、5頁、高分子学会(1991)」。

【0014】ここでいう水性媒体とは、通常、工業的に利用可能な水であり、好ましくは脱イオン水、純水である。

【0015】本発明の粉粒状アクリル樹脂(A)の主成分となるアクリル系単量体は、好ましくはメチルメタクリレートホモポリマーまたはコポリマーであり、即ちメタクリル酸メチルを主成分としたポリマーであって、メタクリル酸メチル単量体単独、又は、メタクリル酸メチル単量体に酢酸ビニル等のビニルエステル、スチレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等、アクリル酸やメタクリル酸及びそのアルキルエステルなどの不飽和化合物を混合したメタクリル酸メチルを主成分とするが挙げられる。

【0016】本発明の粉粒状アクリル系樹脂(A)の分子量は、本発明のアクリルゾルの用途により異なるものの、重量平均分子量で30,000~3,000,000が好ましい。重量平均分子量が30,000より少ない場合には、得られたアクリル重合体粒子は可塑剤に溶解しやすくなる傾向にあり、重量平均分子量が3,000,000より大きい場合には、得られるアクリルゾルの加熱成膜性が低下するため好ましくない。

【0017】本発明に用いる粉粒状アクリル系樹脂

(A)は、微細懸濁重合により製造する。微細懸濁重合においては、アクリル系重合性単量体に油性重合開始

剤と分散助剤を添加し、界面活性剤を用いて水媒体中に単量体を微細な液滴として均一に分散し、加熱することにより単量体液滴内に溶解している油性重合開始剤を分解してラジカルを発生せしめ、単量体液滴内でラジカル重合を進行させる。具体的な製造方法は、まずアクリル系重合性単量体、ラジカル開始剤、分散剤及び水性媒体等から成る混合液を膜乳化装置に通す事によって均質な液滴径を持つ重合性単量体組成物を得て、それを微細懸濁重合する事によって樹脂水分散液を得る。得られた樹脂水分散液をスプレードライ法、パルスドライ法等により噴霧乾燥する事により製造される。

【0018】粉粒状アクリル系樹脂(A)の体積平均粒子径(以下、粒子径と記す)は、加熱成膜性と貯蔵安定性のバランスの点から、一次粒子(樹脂エマルジョン粒子)の粒子径は0.5~10 μ mの範囲であることが好ましい。一次粒子が、噴霧乾燥時に凝集した二次粒子は0.1~100 μ mの範囲であることが好ましい。この一次粒子径が大きすぎると得られるゾルは塗工性が不良となるなどの弊害を生じる。また、加熱成膜時に可塑剤の拡散が不良となり、完全なゲル化が起こらないため、可撓性が著しく劣る硬化塗膜になる。また、一次粒子径が小さすぎると、アクリルゾルの粘度が高くなる、チキン性が増加するなどの傾向にあり、また、貯蔵安定性が不十分となる傾向にもある。従って、用途に応じた要求性能に合わせ、粒子径を最適化することが好ましい。

【0019】本発明のラジカル開始剤とは、好ましくは油性のラジカル重合開始剤である。このような油性重合開始剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシエステル類、あるいはアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、ジサクシニックアシッドパーオキサイドなどの有機過酸化物、さらには2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などを使用することができる。これらの重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができ、その使用量は、単量体の種類と量及び仕込方式などによって適宜選ばれるが通常使用単量体100重量部当たり、好ましくは0.01~5.0重量部の範囲で選択することができる。

【0020】本発明においては、重合に先だち単量体、界面活性剤を溶解した水で均質化して乳化液滴を形成させるに際し、乳化液滴の安定性を向上させるために好ましくは分散助剤を用いる。このような分散助剤として

は、例えば、炭素数10~24の高級アルコールや脂肪酸、炭素数12~20のアルキル基を有するソルビタンモノ、ジ又はトリアルキルエステル、炭素数12~20のグリセロールモノアルキルエステル、炭素数10~24の塩素化パラフィンなどの油性極性物質を挙げることができる。分散助剤の添加量は、単量体100重量部当たり0.2~5.0重量部であることが好ましく、0.5~2.0重量部であることがさらに好ましい。分散助剤の量が単量体100重量部当たり0.2重量部未満であると、乳化液滴が不安定になり、重合反応中に凝集してコアギュラムやスケールが発生するおそれがある。分散助剤の量が単量体100重量部当たり5.0重量部を超えると、成形品にブリードやブルームが現われ、外観を損うおそれがある。

【0021】本発明で使用する界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸エステルナトリウム、ミリスチル硫酸エステルナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸エステル塩類、ラウリン酸アンモニウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤類、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートなどのソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類などの親水性のノニオン性界面活性剤類、セチルピリジニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミドなどのカチオン性界面活性剤類などが挙げられるが、特に好ましいのはポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩である。これらの界面活性剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、単量体100重量部当たり0.05~5.0重量部であることが好ましく、単量体100重量部当たり0.2~4.0重量部であることがさらに好ましい。界面活性剤と併用してポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアクリル酸ソーダ等の分散剤を利用しても良いが、噴霧乾燥時に得られる樹脂粉末の二次凝集度が大きく、固くなる傾向があるので用途によっては問題がでる場合がある。

【0022】本発明の可塑剤(B)とは、本発明の効果を損なわないものであれば可塑剤として使用できるが、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジフェニルフタレー

10

20

30

40

50

ト、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジ（ヘプチル、ノニル、ウンデシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなどのフタル酸誘導体、ジ-*n*-ブチルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペートなどのアジピン酸誘導体、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジ-*n*-ヘキシルアゼレートなどのアゼライン酸誘導体、ジ-*n*-ブチルセバケート、ジ-（2-エチルヘキシル）セバケートなどのセバシン酸誘導体、ジ-*n*-ブチルマレエート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジ-（2-エチルヘキシル）マレエートなどのマレイン酸誘導体、トリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリ-*n*-オクチルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、トリ-*n*-ヘキシルトリメリテートなどのトリメリット酸誘導体、テトラ-（2-エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラ-*n*-オクチルピロメリテートなどのピロメリット酸誘導体、トリエチルシトレート、トリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-（2-エチルヘキシル）シトレートなどのクエン酸誘導体、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェートなどのリン酸誘導体、トリエチレングリコールジ-（2-エチルヘキサノエート）、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール誘導体、グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン誘導体、エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチルなどのエポキシ誘導体、アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどのポリエステル系可塑剤、さらにはジアリルフタレート、アクリル系モノマーやオリゴマーなどの重合性可塑剤などが挙げられるが、アルキルフタレート系可塑剤やリン酸エステル系可塑剤は用途によってはアクリル樹脂との相溶性が不十分な場合があるので好ましく安息香酸エステル系可塑剤である。

【0023】安息香酸エステルとは、安息香酸とジオールとのエステル化合物である。該エステルの合成に用いられる安息香酸には、トルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、クミン酸、テトラメチル安息香酸等の安息香酸派生物も含まれる。又 該エステル化合物の合成に用いられるジオールのアルキル基の炭素数は、プラスチック組成物の初期粘度と粘度安定性から好ましくは

3～12である。

【0024】ジオールとしては、例えば、1, 3ブタンジオール、3, 5メチルペンタンジオール、2メチル1, 8オクタンジオール、1, 9ノナンジオール、1, 10デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量200～600）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（分子量300～800）等が挙げられ、これらを混合して用いても良い。該安息香酸エステルと粉粒状アクリル樹脂との相溶性を維持しながら、プラスチック組成物の粘度安定性を向上するためには該エステルのジオール成分はアルキレンエーテルグリコールが特に好ましい。

【0025】この安息香酸エステルの製造方法は、安息香酸とジオールとエステル化反応触媒とを投入し、通常のエステル化反応によって容易に合成できる。安息香酸とジオールとのエステル化は、少なくとも安息香酸が、ジオールの片方にエステル結合する必要があるため、安息香酸とジオールとの仕込み比率は、好ましくはジオール1モルに対して安息香酸を1～2.5モルである。従って、本発明の安息香酸エステルは、ジオールの両末端及び／又はジオールの片末端に安息香酸のエステル結合した混合、単独化合物を言う。更にエステル化反応を容易にするために少量の溶剤を添加しても良い。

【0026】これらの可塑剤は、1種用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよく、また可塑剤にゴム、樹脂などの高分子化合物を溶解させたものも任意に使用することができる。

【0027】本発明の可塑剤(B)は、好ましくは粉粒状アクリル系樹脂(A)100重量部に対して50～150重量部配合され、特に好ましくは、80～120重量部配合される。

【0028】プラスチック組成物は、従来塩化ビニル樹脂プラスチックに慣用されている他の添加成分、例えば、熱安定剤、充填剤、発泡剤、発泡促進剤、界面活性剤、増粘剤、接着性付与剤、顔料、希釈剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、補強剤、その他樹脂などを含有させることができる。

【0029】充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、カオリンクレー、セライト、アスベスト、パーライト、バライト、シリカ、ケイ砂、りん片状黒鉛、ドロマイト石灰石、セッコウ、アルミニウム微粉、中空バルーンなどが挙げられる。

【0030】発泡体を得るために用いられる発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミドやアゾビスホルムアミドなどのアゾ系発泡剤を始め、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、*p*, *p'*-ヒドロキシベン

ゼンスルホニルヒドラジドなどが、発泡促進剤としては、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウムや、ナトリウム系、カリウム系化合物、尿素などが挙げられる。なお、均質なセル径と剛質なセル膜厚を有する微細な発泡体を得るには、発泡剤粒子は粒径が小さいほど好ましい。特にマトリックスポリマー中での背圧に抗して、0.1～0.6mm、好ましくは0.3mm前後の最適泡径を効率的に得るには20μm以下、好ましくは10μm以下の均質な粒径を有するものが有利である。更に、良好なセル構造を得るために、界面活性剤を併用することができる。

【0031】増粘剤としては、例えば、無水ケイ酸や含水ケイ酸などのケイ酸系、炭酸カルシウムなどの無機質微粒子、有機・無機複合系チクソトロップ剤、有機ベントナイトなどのベントナイト系やサイロデックスなどのアスベスト系やジベンジリデンソルビトールのような有機チクソトロップ剤などが挙げられる。

【0032】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系が好ましく、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャリブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジターシャリブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられ、またヒンダードアミン系光安定剤なども好適に使用することができる。

【0033】酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤が好ましく、例えば、2,6-ジターシャリブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)などを使用することができる。

【0034】プラスチック組成物の調製方法については特に制限はなく、従来プラスチックの調製に慣用されている方法を用いることができる。例えば、樹脂粒子、可塑剤及び所望に応じて用いられる他の添加成分を、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混合機を用いて、十分に混合攪拌することにより、本発明のプラスチック組成物を調製することができる。このようにして得られたプラスチック組成物は、従来のプラスチックに比して大粒径の樹脂粒子が用いられるので低粘度にすることができ、その分可塑剤部数を減量してより硬い成形品を得ることができ、例えば、床材、壁装材、玩具、自動車内装材、塗装鋼板、制振鋼板、合わせガラス、シーリング材、発泡体などの素材として好適に用いることができる。

【0035】

【作用】本発明によれば、膜乳化装置を用いて重合性単量体組成物を均質な液滴化する事により一回の重合によって、粒径の大きいしかも均質な粒径の樹脂エマルジョンが製造でき、噴霧乾燥後の樹脂を可塑剤で分散させたプラスチックの低粘度化、粘度貯蔵安定性、力学的強度等の諸物性、とりわけ粘度貯蔵安定性に優れたゾル成形品が得られる。

【0036】

【実施例】次に、本発明を、実施例、比較例により詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部および％は特に断わりのないかぎりすべて重量基準であるものとする。

【0037】[参考例1]

<膜乳化装置による重合性単量体組成物の製造>膜乳化装置の連続相に脱イオン水450部、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩(レベノールWZ:(株)花王製品)8部から成る界面活性剤含有水媒体を循環させておいて、メチルメタクリレート100部、ラウロイルパーオキサイド0.5部、ラウリルアルコール3部から成る分散相を0.3ミクロンの細孔を持つ管状の多孔質ガラス膜(MPG膜)を通して圧入した。平均粒径が2.8μmの均質な液滴径の重合性単量体組成物を得た。

【0038】<重合体水性分散液(A)の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に、上記で得られた重合性単量体組成物水性分散液560部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。反応容器内温を70±2℃に保ちながら8時間かけて重合せしめた。その後、内容物を冷却し、アンモニア水でPH6に調整し、更に固型分濃度が17.0%になるように脱イオン水で調整し、100メッシュ金網で濾過した。得られたラテックス中の樹脂粒径を評価するため、レーザー式粒度分布測定装置(堀場製作所製(株)製:HORIBA LA-910)で測定したところ、平均粒径は3.4μmであり、標準偏差は1.035μmであり、1μm以下の樹脂粒子は0.1%以下と実質的に存在しなかった。

【0039】引き続き、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂[S1]を得た。得られたアクリル樹脂[S1]は分子量が80万で、電子顕微鏡(日本電子(株)製)で観察した噴霧乾燥後の樹脂粒径は20～40μmであった。

【0040】[参考例2]

<従来の乳化重合法によるアクリル樹脂の製造>脱イオン水450部、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩(レベノールWZ)8部、メチルメタクリレート100部、ラウロイルパーオキサイド0.5部、ラウリルアルコール3部から成る重合性単量体組成物をホモジナイザー(T.Kホモミキサー:特殊機器(株))

製)で5000rpmで10分間攪拌した。引き続いて、かくして得られた重合性単量体組成物水性分散液560部を、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。反応容器内温を70±2℃に保ちながら8時間かけて重合せしめた。その後、内容物を冷却し、アンモニア水でPH6に調整し、更に固型分濃度が17.0%になるように脱イオン水で調整し、100メッシュ金網で濾過した。得られたラテックス中の樹脂粒径を評価するため、レーザー式粒度分布測定装置

(堀場製作所製(株)製:HORIBALA-910)で測定したところ、平均粒径は7.4μmであり、標準偏差は15.05μmであり、1μm以下の樹脂粒子は3.1%存在した。

【0041】引き続き、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂[S2]を得た。得られたアクリル樹脂[S2]は分子量が55万で、電子顕微鏡(日本電子(株)製:)で観察した噴霧乾燥後の樹脂粒径は15~50μmであった。

【0042】[実施例1]参考例1の樹脂[S1]100部に対して、トリプロピレングリコールジベンゾエート80量部を添加し、室温で攪拌機で10分間混練した後、1000mlビーカーに移し替え、減圧下で混入している空気を脱泡除去してアクリル樹脂系プラスチック組成物を調製した。

【0043】得られたアクリル樹脂系プラスチック組成物について、性能評価を行うために初期粘度測定、粘度安定性試験、シート化試験および相溶性試験を行い、結果を表1に示した。試験方法は以下の通りである。まず、得られたプラスチック組成物の一部を200mlビーカーに移し、初期粘度測定および粘度安定試験に使用し、残りをシート化試験、相溶性試験に使用した。

【0044】<粘度測定>

(イ)初期粘度:プラスチック組成物調製後、2時間、25℃恒温室に放置後、BM型粘度計で測定した。単位はポイズで表した。プラスチックの粘度が500ポイズ以上のものは成形加工が困難である。

【0045】(ロ)粘度安定性試験:初期粘度を測定し*

*たプラスチック組成物を20℃恒温室に放置し、7日放置後の粘度を上記(イ)と同様にして測定し、初期粘度に対する10日放置後の粘度の粘度上昇倍率(AIと記す)を求めた。なお、AIが1に近いほどプラスチックは、粘度安定性が優れていることを示し、AIが2.5以上のものは安定的な成形加工上問題がある。

【0046】シート化試験:プラスチック組成物をガラス板上に0.5mmの厚さに流延し、180℃×10分の条件で熔融ゲル化してシートを生成させ、次いで冷却後、得られたシートをガラス板よりとりはずし、測定試料とした。

【0047】(シート強度試験)シート化試験で作成したシートからJIS3号ダンベルの型に打ち抜き試験片とし、引張試験での破断強度を下記の条件で測定した。

【0048】引張試験機;島津(株)製オートグラフAG-5000C

引張速度(クロスヘッドスピード);200mm/分
チャック間距離;50mm

【0049】(シート化試験の評価基準)

○:充分な強度と、伸びを有するシートが得られた。

△:シートは得られたが、強度、伸びのどちらかが不十分であった。

【0050】

×:シートが得られなかった。

【0051】[実施例2]実施例1における、参考例1の樹脂[S1]100部に対してトリプロピレングリコールジベンゾエート80量部を配合した代わりに、100部配合した他は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチック組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチック組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0052】[比較例2]実施例1における、参考例1の樹脂[S1]100部を参考例2の樹脂[S2]100部に代えたことの他は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチック組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチック組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0053】

【表1】

実 施 例 比 較 例	1	2	2
樹脂配合			
参考例樹脂 (S 1)	100	100	
参考例樹脂 (S 2)			100
可塑剤	80	100	80
物 性			
配合物粘度(η' イ $^{\circ}$)	127	101	133
粘度安定性	○	○	×
(粘度上昇率)	1.6	1.4	2.6
シート化試験			
常態物性	○	○	△
抗張力(Kg/cm 2)	115	102	121
伸 び(%)	205	223	91
相溶性試験	○	○	○

実施例は比較例と比べて、ゾルの貯蔵安定性がよく、加熱ゲル化後の物性バランスも良好であった。

【0054】

【発明の効果】本発明のプラスチック用合成樹脂は、膜乳化装置を用いて重合性単量体組成物の液滴径の均質化を行ってから一回の微細懸濁重合によって製造でき、従来のシード重合を繰り返し行ったり、ホモジナイザーを*

*用いて重合性単量体組成物の液滴径の微細化を行ってから微細懸濁重合により製造されたプラスチック用合成樹脂に比べて、樹脂粒径の分布が狭く、かつ極端に微細な粒子がないため、噴霧乾燥後の樹脂を可塑剤で分散させたプラスチックの低粘度化、粘度貯蔵安定性、力学的強度等の諸物性、とりわけ粘度貯蔵安定性に優れたゾル成形品が得られる。